

12. Belyakov, L. V. Issledovanie IK fotodiodov na osnove PbTe, poluchennyh na bufernom podsloe poristogo kremniya / L. V. Belyakov, I. B. Zaharova, T. I. Zubkova, S. F. Musihin, S. A. Rykov // FTP. – 1997. – V. 31. – P. 93–95.

13. Chang, C. Characterization and fabrication of ZnSe epilayer on porous silicon substrate / C. Chang, C. Lee // Thin Solid Films. – 2000. – V. 379. – P. 287–291.

14. Ishikawa, H. MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates / H. Ishikawa, K. Shimanaka, F. Tokura, Y. Hayashi, Y. Hara, M. Nakanishi // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 4900–4903.

15. Halimaoui, A. Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon / A. Halimaoui // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 63. – P. 1264–1266.

Авторы выражают благодарность В. В. Цыбульскому (Государственный центр «Белмикрoанализ» филиала «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ») за проведение структурных исследований образцов пористого кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.523.12.3004).

УДК: 621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ЭРБИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ

© 2013 г. М. Н. Дроздов, Н. В. Латухина*, М. В. Степихова, В. А. Покоева*, М. А. Сурин*
Институт физики микроструктур РАН,
*ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Проведены исследования состава диффузионных слоев кремния, легированного редкоземельным элементом эрбием. Диффузия проведена из оксидной пленки эрбия, созданной на поверхности пластины кремния. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии определены концентрационные профили эрбия и кислорода в кремнии. Профиль электрически активного эрбия определен методом измерения поверхностного сопротивления и подвижности носителей заряда при последовательном стравливании слоев. Рассчитан коэффициент диффузии эрбия при температуре 1240 °С, его значение составило $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Предложена модель одновременной диффузии эрбия и кислорода в кремний, учитывающая процесс связывания эрбия и кислорода в комплексы. Путем сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными показано их хорошее совпадение для приповерхностной области диффузионного слоя.

Ключевые слова: диффузионное легирование, кислород, эрбий, оксидные пленки, вторичная ионная масс-спектрометрия.

Введение

Кремний, легированный эрбием, является перспективным материалом для создания эффективных светоизлучающих структур, легко интегрируемых в кремниевую электронику. Среди методов изготовления подобных структур практически не используют такой метод, как диффузия, так как эффективность эрбиевой люминесценции в диффузионных структурах низка. Это обычно связывают с недостаточно высокой концентрацией примеси эрбия в кремнии при диффузионном легировании, ограниченной пределом растворимости редкоземельных элементов (РЗЭ) в кремнии [1–4]. Однако исследование концентрации РЗЭ в кремнии методом неразрушающего ядерного микроанализа показало, что общее содержание РЗЭ в поверхностных слоях кремния может значительно превышать пределы их растворимости [5, 6]. Поэтому низкая эффективность эрбиевой люминесценции может быть связана не столько с малой

концентрацией примеси, сколько со слабой оптической активностью люминесцентных центров или дефектным гашением люминесценции [7]. Следует отметить, что наиболее эффективные люминесцентные центры отождествляют с ионами РЗЭ, окруженными шестью ионами кислорода [2]. Высокий уровень люминесценции показывает пористый кремний, диффузионно легированный эрбием [8]. В связи с этим представляет интерес подробное исследование процесса диффузии эрбия в кремний в присутствии кислорода. Поэтому в качестве материала источника диффундирующей примеси был выбран полуторный оксид эрбия, содержащий кислород в достаточно большом количестве.

Методики изготовления и исследования образцов

Диффузию осуществляли из оксидного слоя эрбия, созданного на поверхности пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости окислением пред-

варительно нанесенного на поверхность слоя металлического эрбия. Использовали кремний с удельным сопротивлением 5, 20 и 40 Ом · см, с ориентацией поверхности по кристаллографическим плоскостям (100) или (111). При высокотемпературном диффузионном отжиге возможно образование соединений эрбия с кремнием — силицидов и силикатов. Для предотвращения их появления пластины кремния после нанесения эрбия подвергали отжигу в течение 30 мин в открытой печи при температуре 600 °С. При этом металлический слой эрбия полностью переходил в оксид Er_2O_3 . После этого пластины подвергали высокотемпературному диффузионному отжигу. Процесс диффузии проводили на воздухе при температуре 1240 °С, время диффузии составляло 3 ч.

Концентрационные профили элементов в диффузионных слоях кремния определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (**ВИМС**) на масс-спектрометре вторичных ионов TOF. SIMS 5, предназначенном для элементного анализа по глубине и площади образца и позволяющем надежно идентифицировать все присутствующие элементы с уровнем чувствительности от $N_\alpha > 10^{14} \div 10^{16}$ ат/см³. Прибор дает возможность проводить послойный анализ до глубины 10 мкм с разрешением по глубине 1—5 нм и получать изображение поверхности во вторичных ионах (латеральное разрешение 0,1—50 мкм).

Структуру поверхностного слоя исследовали методами растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) с использованием отражательного растрового электронного микроскопа марки SUPRA 25–30–85. Были проведены также исследования ИК-спектров фотолюминесценции образцов. Измерения выполняли на Фурье-спектрометре BOMEM DA3 с разрешением 1 см⁻¹. В качестве источника возбуждающего излучения использовали Nd : YAG-лазер, излучающий на длине волны 532 нм; мощность возбуждения составляла 200 мВт. Сигнал фотолюминесценции регистрировали с помощью охлаждаемого германиевого детектора модели Edinburgh Instruments EO–817A, измерения проводили при температуре жидкого азота (77 К). Концентрацию электрически активных ионов эрбия в поверхностном слое кремния оценивали на основе анализа результатов измерения поверхностного сопротивления кремния четырехзондовым методом при последовательном контролируемом удалении слоев с поверхности образца.

Результаты и их обсуждение

После диффузионного отжига поверхностный слой кремния под пленкой оксида эрбия изменял тип проводимости с электронного на дырочный вследствие диффузии эрбия как акцепторной примеси по вакансиям в кристаллической решетке кремния. Так как остальная часть подложки сохраняла *n*-тип проводимости, толщину диффузионного слоя можно бы-

ло определить по глубине залегания *p*—*n*-перехода. По этим данным методом Фуллера («двух образцов») был рассчитан коэффициент диффузии эрбия в кремнии при температуре 1240 °С, значение которого составило $4,8 \cdot 10^{-13}$ см² · с⁻¹, что совпадает по порядку величины с данными других авторов [3, 4].

Измерение спектров фотолюминесценции (**ФЛ**) проводили вначале на образцах с существующей на поверхности диффузионного слоя оксидной пленкой (исходные образцы), а затем структуры обрабатывали в плавиковой кислоте для удаления оксидов, после чего повторно измеряли ИК-спектры. В спектрах исходных образцов (рис. 1, см. третью страницу обложки) отчетливо видны широкие линии ФЛ довольно слабой интенсивности в диапазоне длин волн ~1,56 мкм (6400 см⁻¹) и ~1,16 мкм (8650 см⁻¹). Наблюдаемые линии ФЛ в силу характерного неоднородного уширения естественно связать с дефектами структуры. На фоне этих линий отчетливо наблюдаются линии эрбиевой ФЛ (серия линий 6445,8, 6465 и 6502 см⁻¹), линия свободного экситона в кремнии (линия 8857 см⁻¹, имеющая асимметричный характер), а также так называемая Р-линия ФЛ с энергетическим положением 0,767 эВ, связываемая с присутствием в кремнии углерод-кислородных комплексов [9]. Серия линий ФЛ в диапазоне волновых чисел 6500 см⁻¹ отсутствует на участках образцов, на которые слой эрбия не наносили, а интенсивность сигнала наблюдаемых линий эрбиевой ФЛ возрастает с увеличением толщины *p*-слоя. Линии в области волновых чисел 6500 см⁻¹ достаточно тонкие, что позволяет говорить, что они относятся к серии линий ФЛ оптически активных центров иона Er^{3+} в кристаллической матрице кремния.

После обработки образцов в HF (обработку проводили до полного исчезновения цветности на поверхности образцов) спектр эрбиевой ФЛ практически полностью исчез, уменьшился вклад дефектной компоненты, наблюдаемой в диапазоне длин волн ~1,56 мкм (6400 см⁻¹) (рис. 2, см. третью страницу обложки). Отсюда можно сделать вывод, что люминесцентные центры, связанные с ионами Er^{3+} в кристаллической матрице кремния, были удалены вместе с оксидным слоем. Поскольку уменьшился вклад и дефектной компоненты, можно предположить, что ионы Er^{3+} находились во включениях, содержащих оксид эрбия, которые аккумулируют и генерируют вокруг себя точечные дефекты [7].

На рис. 3 (см. третью страницу обложки) представлено РЭМ-изображение участка поверхности диффузионного слоя кремния, легированного эрбием (а) и его изображение во вторичных ионах (б). Приведены данные для образца на подложке марки КЭФ–20. Для образцов на других типах подложки картина была аналогичной. Из рис. 3 (см. третью страницу обложки) видно, что на поверхности присутствуют образования округлой формы до 50—70 мкм в диаметре, в которых содержание эрбия повышено,

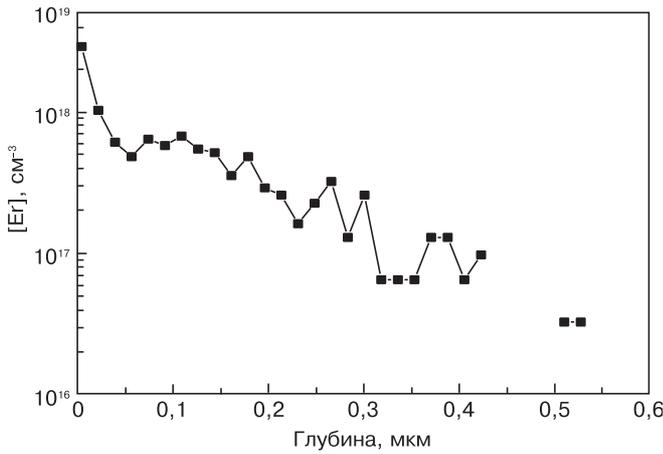


Рис. 4. Концентрационный профиль эрбия в кремнии (по данным ВИМС)

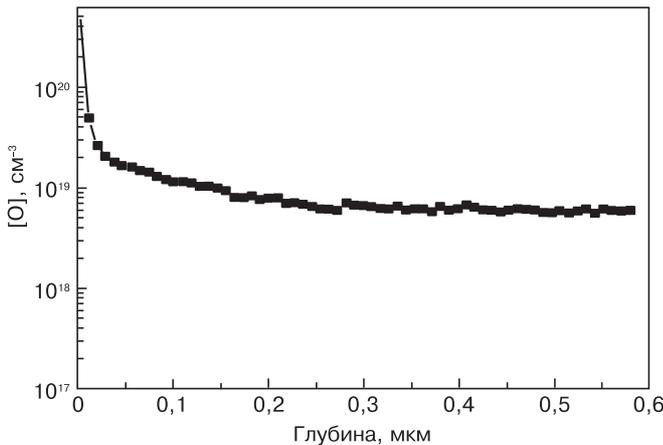


Рис. 5. Концентрационный профиль кислорода в кремнии (по данным ВИМС)

а кремния понижено. Очевидно, эти образования можно идентифицировать как включения второй фазы с высоким содержанием эрбия. Электронографические исследования подобных включений показали, что они содержат оксидную фазу РЗЭ и кремния, силицидные же фазы отсутствуют [6].

Концентрационные профили эрбия и кислорода, рассчитанные по данным ВИМС, представлены на рис. 4 и 5. Анализ проводили в поверхностной области, не захватывающей область включений второй фазы (см. перекрестие на рис. 3, а, третья страница обложки). Как видно из рис. 4, кривая распределения эрбия в образце представляет собой практически монотонно спадающую кривую от концентрации на поверхности $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ на глубине 0,5 мкм, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными методом радиоактивных изотопов в работе [4]. Наблюдаемые осцилляции содержания эрбия в кремнии, тем не менее, не могут быть отнесены к погрешности измерения, так как их величина заметно превышает ошибку метода ВИМС для этих условий. По-видимому, они связаны с присутствием в зоне анализа включений фазы Er_2O_3 . При этом концентрация кислорода в этом образце превышает на поверхности 10^{20} см^{-3} и спадает в объеме кремния до $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 5), что суще-

ственно больше растворимости кислорода в кремнии при температуре эксперимента [10].

Профиль распределения электрически активной части эрбия (N), определенный с помощью четырехзондового метода, приведен на рис. 6. Электрические измерения проводили в нескольких точках поверхности. Полученные результаты свидетельствовали о равномерном распределении поверхностного сопротивления ρ_s по площади образца, поэтому кривую распределения концентрации дырок (N) по толщине x диффузионного слоя образца строили по средним значениям ρ_s . Как видно из профилей на рис. 4 и 6, концентрация электрически активного эрбия (см. рис. 6) значительно меньше, чем суммарная концентрация эрбия, полученная методом ВИМС (см. рис. 4). Вблизи поверхности кремния разница в концентрациях достигает двух порядков величины. Следовательно, не весь диффундирующий эрбий находится в электрически активном состоянии. Можно предположить, что часть акцепторного эрбия Er^{1-} , диффундирующего по узлам, связывается в электрически нейтральные комплексы с ионами кислорода и не участвует в проводимости. При этом можно полагать, что между свободным состоянием, в котором эрбий перемещается по узлам, и связанным, в котором он неподвижен, имеет место обмен частицами, т. е. следует учитывать как образование, так и распад комплексов. Уравнения, описывающие одновременную диффузию эрбия и кислорода при наличии образования и распада комплексов между ними, можно представить в следующем виде:

$$\frac{d[\text{Er}]}{dt} = D_{\text{Er}} \left(\frac{d^2[\text{Er}]}{dx^2} \right) - k_1[\text{ErO}] + k_2[S];$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = D_{\text{O}} \left(\frac{d^2[\text{O}]}{dx^2} \right) - k_1[\text{ErO}] + k_2[S];$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[\text{ErO}] - k_2[S],$$

где $[\text{Er}]$ и $[\text{O}]$ — концентрации свободных ионов эрбия и кислорода соответственно; $[S]$ — концентрация об-

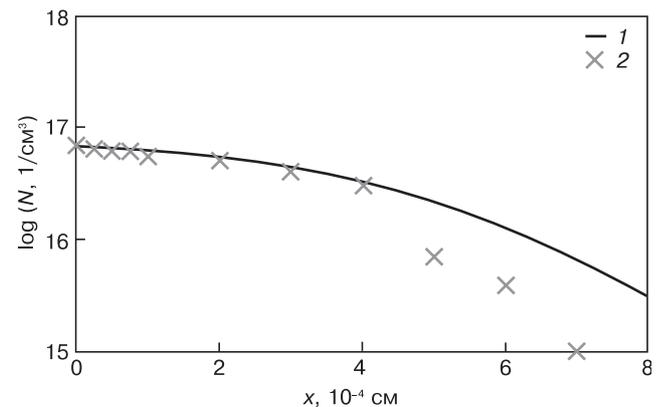


Рис. 6. Концентрационные профили «акцепторного» эрбия в кремнии:
1 — расчет; 2 — эксперимент (по данным электрических измерений)

Параметры модели диффузии

Параметр модели	Значение параметра	Источник
Температура процесса, °С	1240	—
Коэффициент диффузии, см ² · с ⁻¹ : эрбия в кремнии	4,8 · 10 ⁻¹³	Рассчитан по экспериментальным данным и данным работы [4] [10]
кислорода в кремнии	1 · 10 ⁻¹⁰	
Время легирования, ч	3	—
Поверхностная концентрация, см ⁻³ : «электрического» эрбия	6,7 · 10 ¹⁶	Из эксперимента [10] То же Параметр расчета
кислорода комплексов	1 · 10 ¹⁸ 2,9 · 10 ¹⁸	
Коэффициент образования комплексов, см ⁻³ · с ⁻¹	10 ⁻¹	То же
Коэффициент распада комплексов, см ⁻³ · с ⁻¹	10 ⁻³	— “ —

разовавшихся комплексов; k_1, k_2 — коэффициенты образования и распада комплексов соответственно; D_{Er}, D_O — коэффициенты диффузии свободных ионов Er и O. Предполагали, что комплексы значительно менее подвижны, чем свободные ионы, т. е. коэффициент диффузии комплексов стремится к нулю. Краевые условия задачи имеют вид

$$[Er](\infty, t) = 0; [Er](0, t) = [Er]_0;$$

$$[O](\infty, t) = 0; [O](0, t) = [O]_0;$$

$$[S](\infty, t) = [S](0, t) = 0;$$

$$[Er](x, 0) = [O](x, 0) = [S](x, 0) = 0.$$

Здесь $[Er]_0, [O]_0$ — поверхностные концентрации свободных ионов эрбия и кислорода. Систему уравнений решали методом конечных разностей с использованием пакета программ MathCAD. Результаты численного моделирования (рис. 7, см. третью страницу обложки) получены в виде концентрационных распределений свободных ионов эрбия и кислорода и связанных в комплексы для значений параметров, представленных в таблице. Полученные расчетные концентрационные профили приведены в сравнении с экспериментальными (см. рис. 4 и 6). Как видно из рис. 4, расчетные результаты для суммарной концентрации эрбия, включающей свободный ионизованный эрбий и связанный в комплексы, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными в приповерхностной области кремния до 0,6 мкм, что может свидетельствовать в пользу предложенного механизма.

При этом установлено, что распределение свободного акцепторного эрбия, полученного экспериментально и присутствующего в небольших концентрациях в диффузионном слое, также адекватно описывается в рамках данной модели в приповерхностной области до глубины 4 мкм. Дальнейшие экспериментальные исследования по уточнению зарядового состояния эрбия в диффузионной зоне кремния, а также при других температурах и временах диффузионного отжига в образцах как *n*-типа, так и *p*-типа проводимости позволят уточнить механизм миграции эрбия в присутствии кислорода.

Заключение

Показано, что значительное различие концентраций электрически активного ($8 \cdot 10^{16}$ см⁻³) и суммарного ($3 \cdot 10^{18}$ см⁻³) эрбия в приповерхностных диффузионных слоях кремния в присутствии большой концентрации кислорода (более 10^{19} см⁻³) можно объяснить в первом приближении в рамках модели одновременной диффузии ионов эрбия и кислорода из постоянных источников в условиях их связывания в нейтральные комплексы.

Библиографический список

1. Sobolev, N. A. Svetloizluchayushie struktury Si:Er. Tehnologiya i fizicheskie svoystva. / N. A. Sobolev // FTP. – 1995. – Т. 29, Iss. 7. – P. 1153—1175.
2. Sobolev, N. A. Kremnii, legirovannyi erbiem, – novyi poluprovodnikovyy material dlya optoelektroniki / N. A. Sobolev // Ros. Him. zhurn. – 2001. – Т. XLV, N 5–6. – P. 95—101.
3. Aleksandrov, O. V. Melkie akseptornye centry, obrazuyushiesya pri diffuzii erbiya v kremnii / O. V. Aleksandrov, V. V. Emcev, D. S. Poloskin, N. A. Sobolev, E. I. Shek // FTP. – 1994. – Т. 28, Iss. 11. – P. 2045—2048.
4. Kulikov, G. S. Diffuziya erbiya i tulliya v kremnii / G. S. Kulikov, R. Sh. Malkovich, D. E. Nazyrov // FTP. – 1991. – Т. 25, Iss. 9. – P. 1653—1654.
5. Latuhina, N. V. Raspredelenie komponentov v strukturah kremnii – oksid kremniya i kremnii — oksid redkozemel'nogo elementa / N. V. Latuhina, V. M. Lebedev // Pis'ma v ZhTF. – 2005. – Т. 31, Iss. 13. – P. 58–64.
6. Zhuravel', L. V. Vliyanie legirovaniya redkozemel'nyimi elementami na strukturu poverhnostnogo sloya kremniya / L. V. Zhuravel', N. V. Latuhina, E. Yu. Blytushkina // Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki. – 2004. – N 3. – P. 72—74.
7. Latuhina, N. V. Rol' mikrodeformatsii pri poroobrazovanii v kremnii, legirovannom redkozemel'nyimi elementami / N. V. Latuhina, A. V. Volkov, L. V. Zhuravel', V. M. Lebedev // Tr. tret'ei Mezhdunar. nauch.–tehn. konf. «Metallofizika, mehanika materialov, nanostruktur i processov deformirovaniya «Metalldeform-2009» – Samara, 2009. – Т. 1. – P. 30—34.
8. Latuhina, N. V. Lyuminescenciya sistem na baze poristogo kremnii, legirovannogo redkozemel'nyimi elementami / N. V. Latuhina, A. V. Volkov, V. Yu. Timoshenko, D. M. Zhigunov // Tez. dokl. VIII Mezhdunar. konf. po aktual'nyim problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanometrovykh struktur i priborov na ego osnove «Kremnii-2011» – Moskva: MISiS, 2011. – P. 169.
9. Newman, R. C. Vibrational absorption of carbon and carbon – oxygen complexes in silicon / R. C. Newman, R. S. Smith // J. Chem. Sol. – 1969. – V. 30. – P. 1493—1505.
10. Karpov, Yu. A. O vzaimodeistvii atomov redkozemel'nykh elementov s kislorodom v kremnii / Yu. A. Karpov, V. V. Petrov, V. S. Prosolovich, V. D. Tkachev // FTP. – 1984. – Т. 18, Iss. 2. – P. 368—369.